

PCT/JP 00/03060

EKU 日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

12.05.00

REC'D 03 JUL 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

09/762145

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月 1日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第153539号

出願人

Applicant (s):

帝人株式会社

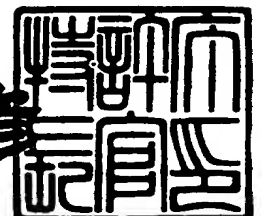
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3045098

【書類名】 特許願

【整理番号】 P32621

【提出日】 平成11年 6月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/02

【発明の名称】 インク受像層易接着ポリエステルフィルム

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 3 丁目 3 7 番 1 9 号 帝人株式会社
相模原研究センター内

【氏名】 北澤 諭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 3 丁目 3 7 番 1 9 号 帝人株式会社
相模原研究センター内

【氏名】 福田 雅之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山 3 丁目 3 7 番 1 9 号 帝人株式会社
相模原研究センター内

【氏名】 矢野 真司

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代表者】 安居 祥策

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【プルーフの要否】 要

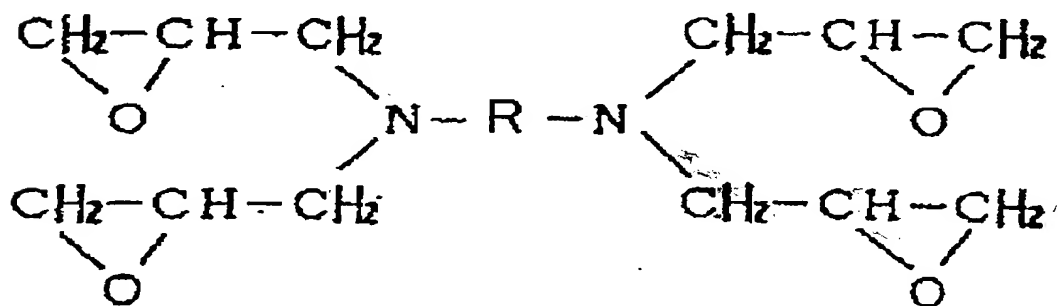
【書類名】 明細書

【発明の名称】 インク受像層易接着ポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗膜を積層せしめたフィルムであって、該塗膜が (A) 水性バインダー 30～80 重量%、(B) 水溶性高分子 10～40 重量%、(C) 平均粒径が 20～80 nm の微粒子 3～25 重量% 及び (D) 下記式 (I) で示される架橋剤 5～20 重量% からなる成分を主成分とし、該塗膜の表面エネルギーが 50～70 dyne/cm であることを特徴とするインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【化 1】



[式中 R は $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ である。]

【請求項 2】 (A) 水性バインダーが、ポリエステル共重合体、アクリル共重合体、アクリル変性ポリエステル、ポリウレタンからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 (B) 水溶性高分子がポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 (B) 水溶性高分子がケン化度 75～95 mol% のポリビニルアルコールである請求項 1 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

ム。

【請求項 5】 (B) 水溶性高分子がケン化度 7 4 ~ 9 1 m o l % でカチオン変性されたポリビニルアルコールである請求項 1 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【請求項 6】 (B) 水溶性高分子が、K 価が 2 6 ~ 1 0 0 であり、かつ平均分子量が 4 0 0 0 0 以上のポリビニルピロリドンである請求項 1 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【請求項 7】 ポリエステルフィルムの光沢度が 6 0 以上、光線透過率が 2 0 % 以下でありかつ白色であることを特徴とする請求項 1 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【請求項 8】 ポリエステルフィルムが、1 5 0 ℃で 3 0 分間保持したときの熱収縮率が 1 % 以下の二軸延伸フィルムである請求項 1 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【請求項 9】 塗膜表面の中心線平均粗さ R a が 1 0 n m ~ 2 5 0 n m の範囲にある請求項 3 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【請求項 1 0】 ポリエステルフィルムの光線透過率が 2 0 % 以下、かつ白色であり、塗膜の上に更に水性インク受像層を設けて用いる請求項 7 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【請求項 1 1】 インクジェットプリンター用受像紙に用いる請求項 1 0 に記載のインク受像層易接着ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はインク受像層易接着ポリエステルフィルムに関し、更に詳しくは隠ぺい性に優れ、かつインクジェットプリンター等の水性インク受像層に対する接着性に優れた、受像紙用に有用なインク受像層易接着ポリエステルフィルムに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレートフィルムに代表されるポリエステルフィルムは、受像紙用フィルムのベースフィルムとして従来より広く使用されている。近年、カラープリンターの需要に伴い、インクジェット方式等の新しい印字方式が発展してきた。このような印字方式用の受像紙用フィルムでは、特開昭 6 4 - 3 6 4 7 9 号公報、特開平 1 - 9 5 0 9 1 号公報で提案されているように、フィルム上にインク受像層の形成が必要となる。このインク受像層には多孔質でインクの吸収性が良好なものが使用されるが、このインク受像層はベースフィルムとして用いるポリエステルフィルムに対する接着性が乏しい。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、インク受像層との接着性に優れ、かつ隠ぺい性を兼備した、インクジェットプリンター用受像紙などに有用なインク受像層易接着ポリエステルフィルムを提供することにある。

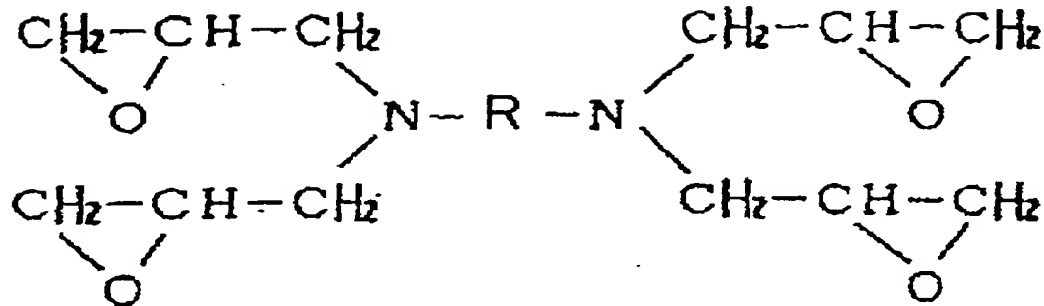
【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明のかかる目的は、本発明によれば、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗膜を積層せしめたフィルムであって、該塗膜が (A) 水性バインダー 3 0 ~ 8 0 重量%、(B) 水溶性高分子 1 0 ~ 4 0 重量%、(C) 平均粒径が 2 0 ~ 8 0 n m の微粒子 3 ~ 2 5 重量%及び (D) 下記式 (I) で示される架橋剤 5 ~ 2 0 重量%からなる成分を主成分とし、該塗膜の表面エネルギーが 5 0 ~ 7 0 d y n e / c m であることを特徴とするインク受像層易接着ポリエステルフィルムにより達成される。

【0 0 0 5】

【化 2】



〔式中Rは $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_8-\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ である。〕

【0 0 0 6】

(ポリエステルフィルム)

本発明におけるポリエステルフィルムを構成するポリエステルとしては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2，6-ナフタリンジカルボン酸、4，4'-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分と、例えばエチレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、1，6-ヘキサンジオール等のグリコール成分とから構成されるポリエステルが好ましく、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2，6-ナフタリンジカルボキシレートが好ましい。また、上記成分等の共重合ポリエステルであっても良い。

【0 0 0 7】

ポリエステルにはフィルムを製造する際の巻取性や、インク受像層等を塗設する際のフィルムの搬送性等を良くするため、必要に応じて滑剤としての有機又は無機の微粒子を含有させることが好ましい。かかる微粒子としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、カオリン、酸化珪素、酸化亜鉛、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、尿素樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、架橋シリコン樹脂粒子等が例示される。また、微粒子以外にも着色剤、

帯電防止剤、酸化防止剤、潤滑剤、触媒、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ポリマー、オレフィン系アイオノマーのような他の樹脂等も透明性を損なわない範囲で任意に含有させることができる。

【0008】

また、本発明におけるポリエステルフィルムには、光沢度が60度以上、光線透過率が20%以下でありかつ白色であるポリエステルフィルム（白色ポリエステルフィルム）を用いることが好ましい。この白色ポリエステルフィルムは、ポリエステルに白色顔料、例えば酸化チタン及び／または硫酸バリウムを例えば5～20重量%含有させることにより得ることができる。また、白色ポリエステルフィルムは、受像紙として用いるときの印字物の鮮映性より光沢度が60以上で、印字物の意匠性から、その光線透過率が20%以下であることが好ましい。

【0009】

本発明におけるポリエステルフィルムは、150℃で30分間保持したときの熱収縮率が1%以下の二軸延伸フィルムであることが、ポリエステルフィルムを受像紙に用いた際に寸法安定性が良好であり、印字のずれ等を抑制できるため好ましい。このような熱収縮率を有する二軸延伸フィルムは、例えば、二軸延伸後に熱固定やポリエステルのT_g以上の温度での熱処理によりフィルムの密度を例えば1.390 g/cm³以上とすることにより得ることができる。

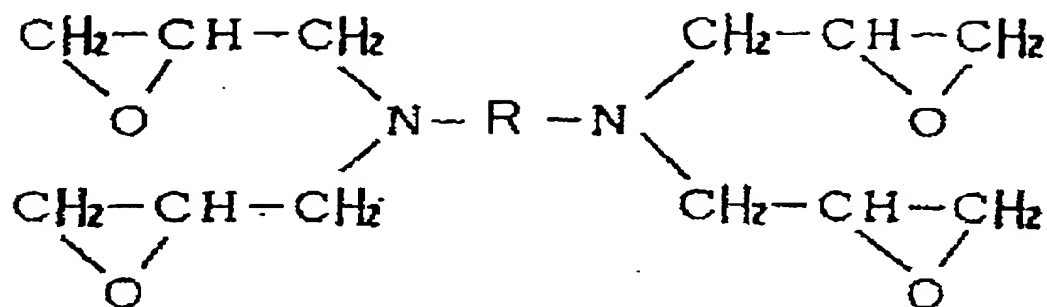
【0010】

（塗膜）

本発明においては、ポリエステルフィルムに（A）水性バインダー、（B）水溶性高分子、（C）微粒子及び（D）下記式（I）で示される架橋剤を主成分とする塗膜を積層する。

【0011】

【化3】



【式中Rは $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ である。】

【0012】

この塗膜を形成する成分として用いる（A）水性バインダーとしては、（A-1）共重合ポリエステル、（A-2）アクリル共重合体、（A-3）アクリル変性ポリエステル及び（A-4）ポリウレタンを挙げることができる。

【0013】

（水性バインダー）

（A-1）共重合ポリエステルを構成する酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、5-スルホイソフタル酸、トリメリット酸、ジメチロールプロピオン酸等のカルボン酸成分及び5-Naスルホイソフタル酸、5-Kスルホイソフタル酸、5-Kスルホテレフタル酸等のスルホン酸塩基を有するジカルボン酸を挙げることができる。

【0014】

また、（A-1）共重合ポリエステルを構成するグリコール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノー

ル、グリセリン、トリメチロールプロパン、ビスフェノール-Aのアルキレンオキシド付加物等のヒドロキシ化合物を挙げることができる。

【0015】

(A-1) 共重合ポリエステルは上記の酸成分とグリコール成分から構成される共重合体ポリエステルであって、水溶液、水分散液又は乳化液として使用される。

【0016】

(A-1) 共重合ポリエステルは、スルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分の割合が分子内の全カルボン酸成分に対し、1～16モル%、特に1.5～14モル%であることが、親水性が優れたものとなるため好ましい。スルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分が1モル%未満ではコポリエステルの親水性が不足することがあり、一方16モル%を超えると塗膜の耐湿性が低下することがあるので好ましくない。

【0017】

また、(A-1) 共重合ポリエステルの二次転移点(T_g)は20～90℃であることが好ましく、特に25～80℃であることが好ましい。 T_g が20℃未満ではフィルムがブロッキングしやすく、一方90℃を超えるとフィルムの割れ性や接着性が低下するので好ましくない。

【0018】

(A-2) アクリル共重合体は、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルメタクリレート、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のモノマーを2種以上重合して得られる共重合体である。

【0019】

これらのモノマーは、例えばスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタ

クリルニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ジビニルベンゼン等の他の不飽和単量体と併用することもできる。

【0020】

また、(A-2) アクリル共重合体は、例えばポリエステル、ポリウレタン、シリコーン、エポキシ、フェノール樹脂等で変性したブロック重合体あるいはグラフト重合体等の変性アクリル共重合体としても用いることができる。

【0021】

(A-3) アクリル変性ポリエステルは、アクリル系樹脂成分で変性されたポリエステルであり、水に溶解または分散させたポリエステルとアクリル系樹脂を水中で重合させることによって合成したものである。

【0022】

(A-3) アクリル変性ポリエステルを構成する成分として、以下の多塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とポリオールまたはそのエステル形成性誘導体を例示できる。すなわち、多塩基酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ダイマー酸等を挙げることができる。また、ポリオール成分としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、キシレングリコール、ジメチロールプロパン、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール等を挙げることができる。これらは2種以上を用いることもできる。また、若干量のマレイン酸、イタコン酸等の如き不飽和多塩基酸成分や、p-ヒドロキシ安息香酸等の如きヒドロキシカルボン酸を用いることができる。

【0023】

また、(A-3) アクリル変性ポリエステルのアクリル系樹脂成分としては以下に例示するビニル系モノマーを挙げることができる。すなわち、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル

基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N, N-ジアルキルアクリルアミド、N, N-ジアルキルメタクリレート(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、N-アルコキシアクリルアミド、N-アルコキシメタクリルアミド、N, N-ジアルコキシアクリルアミド、N, N-ジアルコキシメタクリルアミド(アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等が挙げられる。)、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド等のアミド基含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸及びその塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第三級アミン塩等が挙げられる。)等のガルボキシ基またはその塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物のモノマー、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリアルコキシシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アルキルイタコン酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ブタジエン等のモノマーを挙げることができる。これらのモノマーは1種あるいは2種以上を用いて共重合することができる。

【0024】

また、本発明においては、これら例示されたモノマーに限定されるものではない。

【0025】

これらの中、アクリル系樹脂成分で変性されたポリエステルは、アクリル系樹脂成分としてメチルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／アクリル酸／メタクリル酸／グリシジルメタクリレートから構成される樹脂、ポリエステルとしてテレフタル酸／イソフタル酸／5-Na スルホイソフタル酸／エチレングリコール／ネオペンチルグリコールから構成されるポリエステル共重合体からなる樹脂を好ましく挙げることができる。

【0026】

(A-4) ポリウレタンは、通常手法によって水分散体用として作られたものから選択することができ、具体的には、以下の様なポリオール成分、ポリイソシアネート成分、鎖長延長成分、架橋成分等を原料とする通常の重合反応によって合成することができる。

【0027】

ポリオール成分としては、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエーテルジオール等から適宜選択することができる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート系、ポリエチレンイソフタレート系、ポリエチレンシクロヘキサンジカルボキシレート系、ポリエチレンアジペート系、ポリヘキシレンアジペート、ポリカプロラク톤のようなポリエステル類、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシテトラメチレングリコールのようなポリエーテル類、アクリル系ポリオール、ひまし油などが挙げられる。

【0028】

ポリイソシアネート成分は、具体的には、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートのような脂肪族系ジイソシアネート等、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネートのような芳香族系ジイソシアネート等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

鎖長延長剤または架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヒドラジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、4, 4' -ジアミノジシクロヘキシルメタン、水などが挙げられる。これらに含まれる水分散性官能基ユニットは、構成される各ユニットでどのように導入させても良いが、例えば鎖長延長剤としてジメチロールプロピオン酸等を用い、カルボン酸を導入し、中和して塩とする方法等が用いられる。本発明で用いることができるポリウレタンは、上記に記載した範囲の構成単位からなる共重合ポリウレタンであることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

(水溶性高分子)

前記塗膜を形成する成分として用いる (B) 水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等を好ましく挙げることができる。

【 0 0 3 1 】

ポリビニルアルコールは、ケン化度が 7 5 ~ 9 5 m o l % であることが好ましい。このケン化度が 7 5 m o l % 未満では塗膜の耐湿性が低下することがあり、一方 9 5 m o l % を超えるとインク受像層に対する接着性が低下することがある。更に、ポリビニルアルコールはカチオン変性したものが、インク受像層との接着性が良好のため好ましい。

【 0 0 3 2 】

ポリビニルピロリドンは、K 価が 2 6 ~ 1 0 0 であることが好ましい。この K 価が 2 6 未満では塗膜の強度弱くなることがある。また、K 価が 1 0 0 を超えるとインク受像層に対する接着性が低下することがある。尚、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンは、平均分子量が 4 0 0 0 0 以上であると塗膜の耐削れ性が優れたものとなるので好ましい。

【 0 0 3 3 】

(微粒子)

前記塗膜を形成する成分として用いる (C) 微粒子は有機又は無機の微粒子で

あり、粒径が20～80nmのものである。かかる微粒子としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、カオリン、酸化珪素、酸化亜鉛、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、架橋シリコン樹脂粒子等が例示される。該微粒子の粒径が20nm未満ではフィルムがブロッキングしやすく、一方80nmを超えると削れ性が低下するので好ましくない。

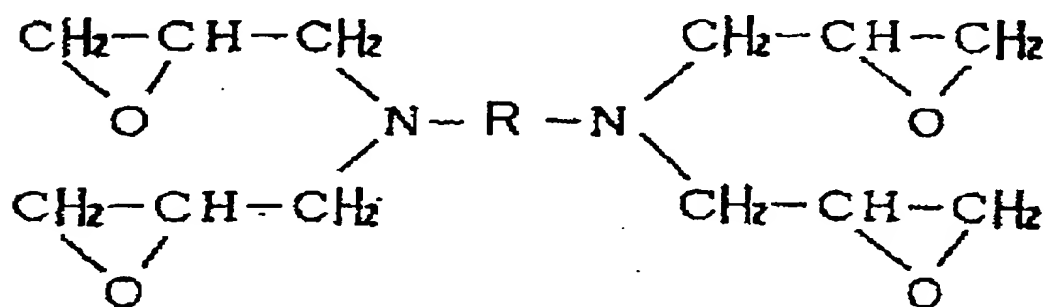
【0034】

(架橋剤)

更に、前記塗膜を形成する成分として用いる(D)架橋剤は下記式(I)で示される化合物であり、この化合物を用いることにより、塗膜とインク受像層との接着性が極めて強固なものとなる。

【0035】

【化4】



[式中Rは $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ である。]

【0036】

(塗膜の特性)

本発明において、(A)水性バインダー、(B)水溶性高分子、(C)微粒子、及び(D)架橋剤の配合割合は、(A)水性バインダー30～80重量%、(B)水溶性高分子10～40重量%、(C)微粒子3～25重量%、(D)架橋剤5～20重量%である。(A)成分の割合が30重量%未満ではポリエステルフ

イルムとの接着性が不足し、一方80重量%を超えるとインク受像層との接着性が低下するので好ましくない。(B)成分の割合が10重量%未満ではインク受像層との接着性が不足し、一方40重量%を超えると耐ブロッキング性が低下するので好ましくない。また、(C)成分の割合が3重量%未満ではフィルムの滑性(搬送性)が不足し、一方25重量%をこえると削れ性が低下するので好ましくない。(D)成分の割合が5重量%未満ではインクジェットプリンターでの印刷後のインク受像層との接着性が不足し、一方20重量%を超えると耐ブロッキング性の低下、ポリエステルフィルムとの接着性が低下するため好ましくない。

【0037】

また、本発明における塗膜は、その表面エネルギーが50～70 dyne/cmであることが必要であり、特に55～65 dyne/cmであることが好ましい。この表面エネルギーが50 dyne/cm未満であると、水性インク受像層の塗工性及び接着性が不良となり、70 dyne/cmを超えると基体であるポリエステルフィルムとの密着性が不足したり、塗膜の耐湿性が不足することがあるため好ましくない。

【0038】

表面エネルギーが50～70 dyne/cmの塗膜は、(A)水性バインダー、(B)水溶性高分子、(C)微粒子及び(D)前記式(I)で示される架橋剤が本発明の範囲である塗膜を、例えば0.02～1 μmの厚さで積層することにより得ることができる。

【0039】

尚、本発明のインク受像層易接着ポリエステルフィルムは、塗膜表面の中心線平均粗さ(Ra)が10 nm～250 nmの範囲にあることが、塗膜とポリエステルフィルムとの接着性、塗膜とインク受像層との接着性、塗膜の耐削れ性、積層フィルムの耐ブロッキング性及び搬送性が良好となるため好ましい。このようなRaを有する塗膜は、例えば塗膜成分として前記微粒子を前記の割合で用いることにより得ることができる。

【0040】

本発明においては塗膜を形成する成分として、上記の成分以外にメラミン樹脂

等の他の樹脂、帯電防止剤、着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤等を使用することができる。

【 0 0 4 1 】

(塗膜の積層)

本発明においては、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に前記成分からなる塗膜を積層するが、例えば延伸可能なポリエステルフィルムに塗膜を形成する成分を含む水性液を塗布した後、乾燥、延伸し、必要に応じて熱処理することにより積層することができる。この水性液の固形分濃度は、通常 3 0 重量%以下であり、1 0 重量%以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 2 】

上記の延伸可能なポリエステルフィルムとは、未延伸ポリエステルフィルム、一軸延伸ポリエステルフィルム又は二軸延伸ポリエステルフィルムである。このうちフィルムの押出し方向（縦方向）に一軸延伸した縦延伸ポリエステルフィルムが特に好ましい。

【 0 0 4 3 】

ポリエステルフィルムへ水性液を塗布する場合は、通常の塗工工程、即ち二軸延伸熱固定したポリエステルフィルムに該フィルムの製造工程と切り離れた工程で行うと、芥、塵埃等を巻き込み易く好ましくない。かかる観点よりクリーンな雰囲気での塗布、即ちフィルム製造工程での塗布が好ましい。そして、この塗布によれば、塗膜のポリエステルフィルムへの密着性がさらに向上する。

【 0 0 4 4 】

塗布方法としては、公知の任意の塗布法が適用できる。例えばロールコート法、グラビアコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、含浸法及びカーテンコート法などを単独または組み合わせて用いることができる。塗布量は走行しているフィルム 1 m^2 当り 0. 5 ~ 2 0 g、更に 1 ~ 1 0 g が好ましい。水性液は水分散液又は乳化液として用いるのが好ましい。

【 0 0 4 5 】

水性液を塗布した延伸可能なポリエステルフィルムは、乾燥、延伸処理工程に導かれるが、かかる処理は、従来から当業界に蓄積された条件で行うことができ

る。好ましい条件としては、例えば乾燥条件は $90\sim 130^{\circ}\text{C}\times 2\sim 10$ 秒であり、延伸温度は $90\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、延伸倍率は縦方向 $3\sim 5$ 倍、横方向 $3\sim 5$ 倍、必要ならば再縦方向 $1\sim 3$ 倍であり、熱固定する場合は $180\sim 240^{\circ}\text{C}\times 2\sim 20$ 秒である。

【0046】

かかる処理後のポリエステルフィルムの厚さは $50\sim 150\mu\text{m}$ であること、また塗膜の厚さは $0.02\sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0047】

【実施例】

以下実施例により、本発明を更に説明する。なお、各特性値は以下の方法で測定した。

【0048】

1. 印刷前接着性

ポリエステルフィルムの塗膜面に、球状シリカ（平均粒径 1.8μ 、平均細孔径 200 オングストローム、平均細孔容積 1.5cc/g ） 70 重量%、ポリビニルアルコール（クラレ製PVA117） 30 重量%を混合した水性スラリーを乾燥厚さで $20\mu\text{m}$ 塗設し、その上に幅 27mm 、長さ 150mm のスコッチテープ（スリーエム社製・No. 600）を気泡が入らないよう粘着し、この上をJIS・C2701（1975）記載の手動式荷重ロールでならして密着させた後、テープ幅に切り出す。このようにして作成したサンプルからスコッチテープを剥離する際の、インク受像層のポリエステルフィルムからの剥離状態を観察して接着性を下記の通り評価した。

A：剥離が全く認められず、密着性良好

B：異物部分で僅かに剥離が認められる

C：剥離が顕著に認められる

【0049】

2. 印刷後接着性

ポリエステルフィルムの塗膜面に、球状シリカ（平均粒径 1.8μ 、平均細孔径 200 オングストローム、平均細孔容積 1.5cc/g ） 70 重量%、ポリビニ

ルアルコール（クラレ製PVA117）30重量%を混合した水性スラリーを乾燥厚さで20 μ m塗設し、その上に、インクジェットプリンター（EPSON製PM-750C）でデジタルカメラ等で撮影した画像をパソコンに取り込み、印刷し、印刷の上に幅12.7mm、長さ150mmのスコッチテープ（スリーエム社製・No. 600）を気泡が入らないよう粘着し、この上をJIS・C2701（1975）記載の手動式荷重ロールでならして密着させた後、テープ幅に切り出す。このようにして作成したサンプルからスコッチテープを剥離する際の、インク受像層のポリエステルフィルムからの剥離状態を観察して接着性を下記の通り評価した。

A：剥離が全く認められず、密着性良好

B：異物部分で僅かに剥離が認められる

C：剥離が顕著に認められる

【0050】

3. 摩擦係数

ASTM・D1894-63に準じ、東洋テスター社製のスリッパ測定器を使用し、フィルムの表面と裏面を合わせ、荷重1kgを加えて静摩擦係数を測定した。摩擦係数が0.6を超えるとフィルム搬送性に支障をきたす。

【0051】

4. ブロッキング性

50mm幅に切断したフィルムを2枚重ね、50kg/cm²の荷重下40℃×50%RH×17時間処理した後、引張り試験機にて荷重を加えた箇所の剥離強度（g/50mm）を測定した。剥離強度の値により下記の通り評価した。

剥離強度 \leq 10g/50mm…ブロッキング性良好

10g/50mm<剥離強度 \leq 30g/50mm…ブロッキング性やや良好

30g/50mm<剥離強度…ブロッキング性不良

【0052】

5. 表面エネルギー

W. A. Zisman: "Contact Angle, Wettability and Adhesion", Am. Chem. Soc., (1964)に従い、測定した臨界表面張力 γ_c をもって、表面エネルギーとした。

6. 二次転移点

デュポン製 Thermal Analyst 2000型 示差熱量計にて、20℃/分の昇温速度にて測定した。

【0053】

7. 固有粘度

オルソクロロフェノール溶媒による溶液の粘度を35℃にて測定し求めた。

【0054】

8. 耐湿性

前記ブロッキング性の評価において、処理条件を60℃×70%RH×17時間としたほかは同様の方法で剥離強度(g/50mm)を測定した。測定結果より下記の通り評価した。

剥離強度 \leq 10g/50mm …耐湿性良好

10g/50mm<剥離強度 \leq 30g/50mm …耐湿性やや良好

30g/50mm \leq 剥離強度 …耐湿性不良

【0055】

9. 光沢度Gs (60°)

(株)村上色彩技術研究所製光沢計GM-3D型を使用し、JIS Z 8741-1962に準じて測定する。測定角は60°とし、測定数はn=5とし、その平均値を光沢度Gs (60°)の値とする。

【0056】

10. 光線透過率

村上色彩技術研究所製 HR-100型 ヘーズメーターにより、ASTM・D1003に準じて測定した。

【0057】

11. 熱収縮率

ポリエステルフィルムを150℃×30分熱処理した後の収縮率を標点間距離30cmで測定した。

【0058】

12. 中心線平均粗さ(Ra)

J I S B 0 6 0 1 に準じて、（株）小坂研究所製の高精度表面粗さ計 S E - 3 F A T を使用して、針の半径 $2 \mu m$ 、荷重 $3 0 m g$ で拡大倍率 5 万倍、カットオフ $0.08 mm$ の条件下に、チャートを描かせ表面粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ L の部分を抜きとり、この抜きとり部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸として、粗さ曲線を $Y = f(x)$ で表した時、次式で与えられた値を $n m$ 単位で表わした。

【 0 0 5 9 】

【数 1】

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

【 0 0 6 0 】

この測定は基準長を $1.25 mm$ として、4 個測定し、平均値で表わした。

【 0 0 6 1 】

1 3. 鮮映性

インク受像層を塗布したポリエステルフィルムについて、インクジェットプリンター（E P S O N 製 P M - 7 5 0 C）でデジタルカメラ等で撮影した画像をパソコンに取り込み、印刷し、印刷物の鮮明性を目視で観察し、下記の通り評価した。

A：印刷が極めて鮮明性で良好 鮮映性が極めて良好

B：印刷が鮮明性で良好 鮮映性が極めて良好

C：印刷が不鮮明で鮮明性が不良 鮮映性が不良

【 0 0 6 2 】

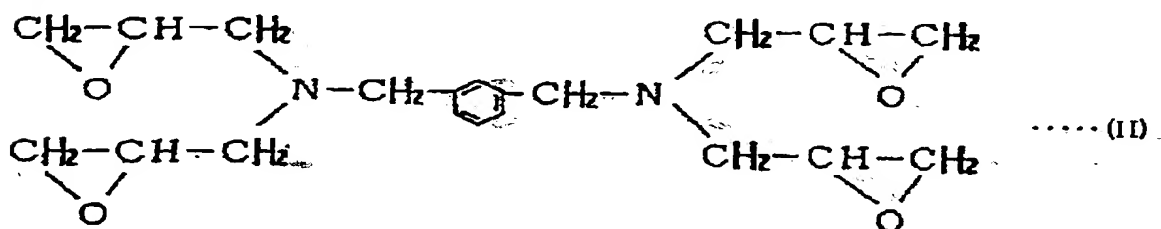
【実施例 1】

テレフタル酸成分及びエチレングリコール成分からなるポリエステル（固有粘度が 0.62 ）を $20^{\circ}C$ に維持した回転冷却ドラム上に溶融押し出しして未延伸フィルムとし、次に該未延伸フィルムを機械軸方向に 3.6 倍延伸した後、水性バインダーとして、酸成分がテレフタル酸 [60 モル%]、イソフタル酸 [36 モル%] および $5-Na$ スルホイソフタル酸 [4 モル%]、グリコール成分がエチレングリコール [70 モル%] およびネオペンチルグリコール [30 モル%]

よりなる共重合ポリエステル ($T_g = 40^\circ\text{C}$ 、以下、単に [E] という) 51 重量%、ケン化度 86~89 モル% のポリビニルアルコール 20 重量%、平均粒径 40 nm の架橋アクリル樹脂粒子 10 重量%、下記式 (II) で示される化合物 (Y) 10 重量% 並びにポリオキシエチレンラウリルエーテル 9 重量% からなる組成の、固形分濃度 4 重量% の水性液をロールコーターにて塗布した。次いで、水性液を塗布した縦延伸フィルムを乾燥しつつ横方向に 4 倍延伸し、更に 230°C で熱固定して厚さ $100\ \mu\text{m}$ の二軸延伸フィルムを得た。このフィルムでの塗膜厚さは $0.03\ \mu\text{m}$ 、中心線平均表面粗さは $15\ \text{nm}$ 、表面エネルギーは $61\ \text{dyne/cm}$ 、熱収縮率は縦方向で 0.9%、横方向で 0.2% であった。このフィルムの特性を表 1 に示す。

【0063】

【化 5】



【0064】

【比較例 1】

水性液を塗布しない以外は、実施例 1 と同様にして得た二軸延伸ポリエステルのフィルムの特性を表 1 に示す。

【0065】

【実施例 2~12】

塗布剤の種類と比率を表 1 に示すように変える以外は、実施例 1 と同様にして二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このフィルムの特性を表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

	塗膜用組成物								接着性		表面エネルギー— [dyne/cm]
	(A) 水性バインダー		(B) 水溶性高分子		(C) 微粒子		(D) 架橋剤				
	種類 (注1)	重量%	種類 (注2)	重量%	種類 (注3)	重量%	種類 (注4)	重量%	印刷前	印刷後	
実施例 1	E	51	P	20	M	10	Y	10	A	A	61
実施例 2	F	51	P	20	M	10	Y	10	A	A	57
実施例 3	G	51	P	20	M	10	Y	10	A	A	58
実施例 4	H	51	P	20	M	10	Y	10	A	A	57
実施例 5	E	51	Q	20	M	10	Y	10	A	A	60
実施例 6	E	51	R	20	M	10	Y	10	A	A	56
実施例 7	E	51	T	20	M	10	Y	10	A	A	63
実施例 8	E	51	U	20	M	10	Y	10	A	A	64
実施例 9	E	51	W	20	M	10	Y	10	A	A	64
実施例 10	E	51	X	20	M	10	Y	10	A	A	58
実施例 11	E	51	P	20	M	10	Z	10	A	A	57
実施例 12	E	54	P	20	N	7	Y	10	A	A	59
比較例 1	—		—		—				C		45

【 0 0 6 7 】

表 1 に示す結果から明らかなように、本発明のインク受像層易接着ポリエステルフィルムは接着性に優れる。

【 0 0 6 8 】

尚、表 1、表 2、表 4 において (A) 水性バインダーの種類 (注 1) の E、F、G 及び H は、下記の化合物であることを示す。

E : テレフタル酸 [6 0 モル%] ・ イソフタル酸 [3 6 モル%] ・ 5 - N a スルホイソフタル酸 [4 モル%] / エチレングリコール [7 0 モル%] ・ ネオペンチルグリコール [3 0 モル%] の共重合ポリエステル (T g = 4 0 ℃)

F : メチルアクリレート [6 5 モル%] 、 エチルアクリレート [2 8 モル%] 、 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート [2 モル%] 、 N - メチロールメタクリルアミド [5 モル%] から作成されたアクリル共重合体 (数平均分子量 : 2 4 8 0 0 0)

G : アクリル系樹脂で変性されたポリエステルはアクリル系樹脂部分が 4 0 重量% でメチルメタクリレート [6 0 モル%] 、 イソブチルメタクリレート [3 0 モル%] 、 アクリル酸 [5 モル%] 、 メタクリル酸 [2 モル%] 、 グリシジルメタクリレート [3 モル%] で構成され、ポリエステル部分が 6 0 重量% で酸成分としてテレフタル酸 [6 0 モル%] 、 イソフタル酸 [3 0 モル%] 、 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸 [1 0 モル%] 、 グリコール成分としてエチレングリコール [8 0 モル%] 、 ネオペンチルグリコール [2 0 モル%] で構成された樹脂

H : テレフタル酸 [4 0 モル%] ・ イソフタル酸 [6 0 モル%] / エチレングリコール [1 6 モル%] ・ ジエチレングリコール [6 4 モル%] ・ ネオペンチルグリコール [1 2 モル%] からなるポリエステルポリオールに、鎖延長剤としてプロピオン酸ジメタノール [8 モル%] 、 イソシアネートとしてイソホロンジイソシアネートを含有するポリウレタン

【 0 0 6 9 】

また、表 1、表 2、表 4 において (B) 水溶性高分子の種類 (注 2) の P、Q、R、T、U、W および X は、下記の化合物であることを示す。

P : ケン化度 8 6 ~ 8 9 m o l % のポリビニルアルコール

Q : ケン化度 7 6 ~ 8 2 m o l % のポリビニルアルコール

R : ケン化度 9 1 ~ 9 4 m o l % のポリビニルアルコール

T : K 価 2 6 ~ 2 3 、平均分子量 4 0 0 0 0 のポリビニルピロリドン

U : K 価 9 0 ~ 1 0 0 、平均分子量 1 2 0 0 0 0 0 のポリビニルピロリドン

W : ケン化度 7 4 ~ 8 0 m o l % のカチオン変性ポリビニルアルコール

X : ケン化度 8 6 ~ 9 1 m o l % のカチオン変性ポリビニルアルコール

【 0 0 7 0 】

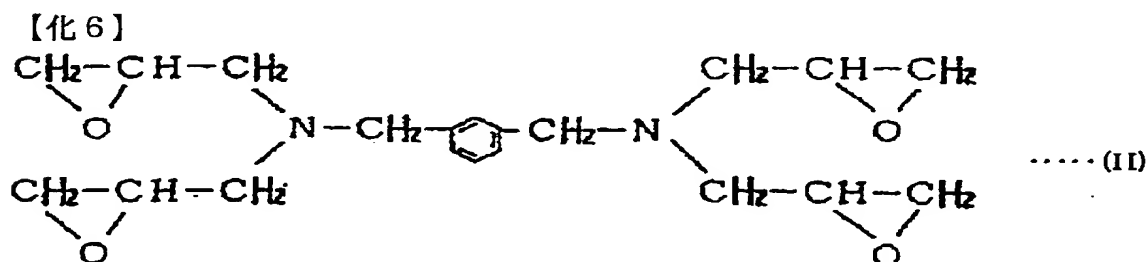
表 1 、表 2 、表 4 において (C) 微粒子の種類 (注 3) の M および N は、下記の化合物であることを示す。

M : 平均粒径 4 0 n m の架橋アクリル粒子

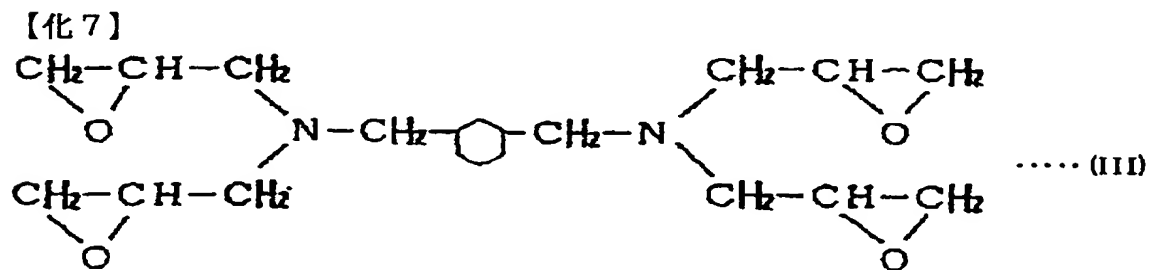
N : 平均粒径 8 0 n m のコロイダルシリカ粒子

表 1 、表 2 、表 4 において (D) 架橋剤の種類 (注 4) の Y および Z は下記式 (II) および式 (III) の化合物であることを示す。

【 0 0 7 1 】



【 0 0 7 2 】



【 0 0 7 3 】

[実施例 1 3 ~ 1 6 及び比較例 2 ~ 5]

(A) 水性バインダー、(B) 水溶性高分子、(C) 微粒子および (D) 架橋

剤の比率を表 2 に示すように変えた外は実施例 1 と同様にして二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 2 に示す。

【0 0 7 4】

【表 2】

	塗膜用組成物										接着性		摩擦係数	表面エネルギー [dyne/cm]
	(A)水性バインダ-		(B)水溶性高分子		(C)微粒子		(D)架橋剤		印刷前	印刷後				
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%						
											(注1)	(注2)		
実施例13	E	41	P	30	M	10	Y	10	A	A	0.32	60		
実施例14	E	60	P	11	M	10	Y	10	A	A	0.33	58		
実施例15	E	46	P	20	M	10	Y	15	A	A	0.38	56		
実施例16	E	54	P	20	M	10	Y	7	A	A	0.37	55		
比較例2	E	21	P	50	M	10	Y	10	C	C	0.69	65		
比較例3	E	64	P	7	M	10	Y	10	C	C	0.32	51		
比較例4	E	61	P	20	M	10	Y	0	A	C	0.34	61		
比較例5	E	31	P	20	M	10	Y	30	C	C	0.65	59		

【 0 0 7 5 】

表 2 に示す結果から明らかなように、本発明のインク受像層易接着ポリエステルフィルムは接着性、搬送性に優れる。

【 0 0 7 6 】

[実施例 1 7、1 8 及び比較例 6、7]

(C) 微粒子の粒径を表 3 に示すように変えた外は実施例 1 と同様にして二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 3 に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 3】

	(C) 微粒子の 平均粒子径 [nm]	ブロッキング性
実施例 1 7	20	やや良好
実施例 1 8	80	良好
比較例 6	10	不良
比較例 7	130	良好

【 0 0 7 8 】

表 3 に示す結果から明らかなように、本発明のインク受像層易接着ポリエステルフィルムは耐ブロッキング性に優れる。

【 0 0 7 9 】

[実施例 1 9、2 0 及び比較例 8、9]

(A) 水性バインダー、(B) 水溶性高分子、(C) 微粒子および(D) 架橋剤の比率を表 4 に示すように変えた外は実施例 1 と同様にして二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 4 に示す。

【0080】

【表 4】

	(A) 水性バインダー		(B) 水溶性高分子		(C) 微粒子		(D) 架橋剤		摩擦係数 (μs)
	種類 (注1)	重量%	種類 (注2)	重量%	種類 (注3)	重量%	種類 (注4)	重量%	
実施例 19	E	58	P	20	M	3	Y	10	0.38
実施例 20	E	41	P	20	M	20	Y	10	0.31
比較例 8	E	60	P	20	M	1	Y	10	0.68
比較例 9	E	34	P	20	M	27	Y	10	0.30

【0081】

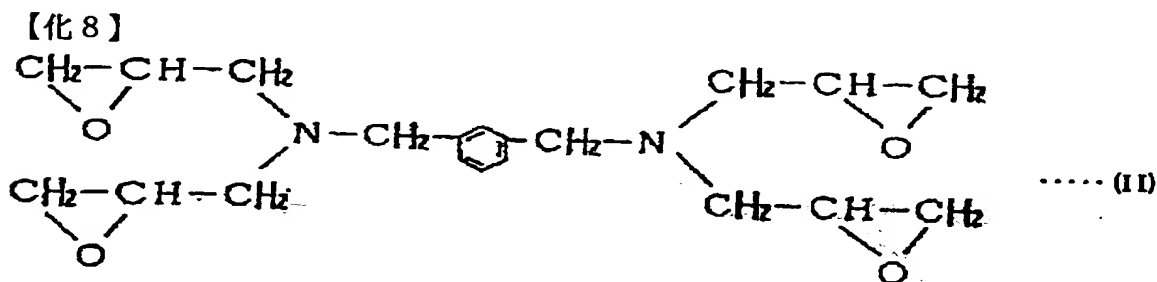
表 4 に示す結果から明らかなように、本発明のインク受像層易接着ポリエステルフィルムは接着性及び搬送性に優れる。

【0082】

〔実施例 21〕

テレフタル酸成分及びエチレングリコール成分からなるポリエステル（固有粘度が0.62）90重量%と酸化チタン10重量%からなる組成物を20℃に維持した回転冷却ドラム上に溶融押し出しして未延伸フィルムとし、次に該未延伸フィルムを機械軸方向に3.6倍延伸した後、水性バインダーとして、酸成分がテレフタル酸〔60モル%〕、イソフタル酸〔36モル%〕および5-Naスルホイソフタル酸〔4モル%〕、グリコール成分がエチレングリコール〔70モル%〕およびネオペンチルグリコール〔30モル%〕よりなる共重合ポリエステル（ $T_g = 40^\circ\text{C}$ 、以下、単に〔E〕という）51重量%、ケン化度86~89モル%のポリビニルアルコール20重量%、平均粒径40nmの架橋アクリル樹脂粒子10重量%、下記式（II）で示される架橋剤（Y）10重量%並びにポリオキシエチレンラウリルエーテル9重量%からなる組成の、固形分濃度4重量%の水性液をロールコーターにて塗布した。次いで、水性液を塗布した縦延伸フィルムを乾燥しつつ横方向に4倍延伸し、更に230℃で熱固定して厚さ100 μm の二軸延伸フィルムを得た。このフィルムでの塗膜厚さは0.03 μm 、中心線平均表面粗さは58nm、光沢度が67、光線透過率は3%、熱収縮率は縦方向で0.9%、横方向で0.2%、鮮映性、接着性は良好であった。

【0083】



【0084】

【発明の効果】

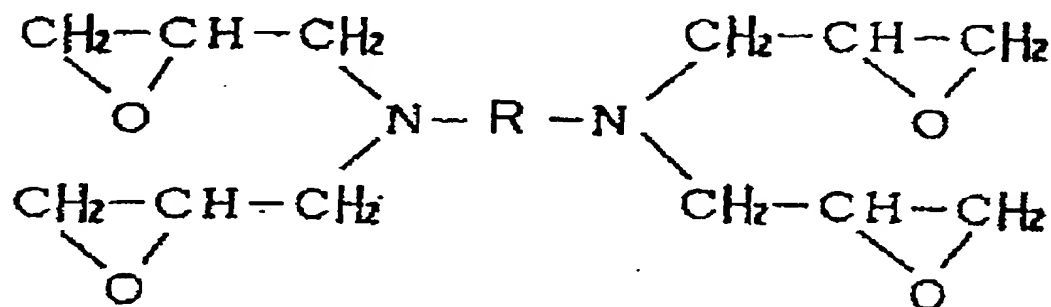
本発明のインク受像層易接着ポリエステルフィルムは、隠ぺい性に優れ、かつインクジェットプリンター等の水性インク受像層に対する接着性に優れたものであり、受像紙用として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 隠ぺい性に優れ、かつインクジェットプリンター等の水性インク受像層に対する接着性に優れたものであり、インク受像紙用としてインク受像層易接着ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗膜を積層せしめたフィルムであって、該塗膜が (A) 水性バインダー 30～80 重量%、(B) 水溶性高分子化合物 10～40 重量%、(C) 平均粒径が 20～80 nm の微粒子 3～25 重量% 及び、(D) 下記式 (I) で示される架橋剤 5～20 重量% からなる成分を主成分とし、該塗膜の表面エネルギーが 50～70 dyne/cm であることを特徴とするインク受像層易接着ポリエステルフィルム。



[式中 R は $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ である。]

【選択図】 なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名	帝人株式会社